

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-218951

(43)Date of publication of application : 18.08.1998

(51)Int.Cl.

(21)Application number : 09-021515

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : **04.02.1997**

(72)Inventor : KIMURA KATSUHIKO  
AOYAMA TAIZO

**(54) PREPARATION OF CROSSLINKED RESIN PARTICLE, CROSSLINKED RESIN PARTICLE OBTAINED THEREBY AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce crosslinked resin particles easily without limitation by the type of the monomer used by uniformly mixing a polymer having radical- reactive groups in the molecule with a vinyl monomer and a crosslinkable monomer having at least two radical- reactive groups in the molecule, emulsifying the mixture in an aqueous medium in the presence of an emulsifier and polymerizing the emulsion in the presence of a radical polymerization initiator.

**SOLUTION:** The polymer (A) having radical reactive groups in the molecule has desirably a number-average molecular weight of 250–1,000,000, and its radical reactive groups are selected among allyl, vinyl, etc., though not particularly limited. It is exemplified by an allyl-terminated polyisobutylene. The vinyl monomer (B) used is exemplified by methyl methacrylate. The crosslinking monomer (C) is exemplified by allyl methacrylate. The solvent component (D) which dissolves three components A, B and C is exemplified by hexane. The emulsifier (E) is exemplified by sodium laurylsulfate, and the polymerization initiator used is exemplified by benzoyl peroxide. The aqueous medium used is e.g. methanol.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-218951

(43)公開日 平成10年(1998) 8月18日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 290/02

C 0 8 F 290/02

255/02

255/02

255/08

255/08

283/00

283/00

283/06

283/06

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-21515

(22)出願日

平成9年(1997) 2月4日

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 木村 勝彦

兵庫県明石市東藤江二丁目1-72

(72)発明者 青山 泰三

兵庫県高砂市西畑四丁目13-10

(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54)【発明の名称】 架橋樹脂粒子の製法およびそれからえられた架橋樹脂粒子、ならびにそれを含有してなる熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 用いる単量体の種類に制限がなく、従来乳化重合が不可能であった成分を含む架橋樹脂粒子の製法、架橋樹脂粒子およびこれを用いた樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 分子内にラジカル反応性基を有し、数平均分子量が250~1000000である重合体、(B) ビニル系単量体および(C) 分子内に2つ以上のラジカル反応性基を有する架橋性単量体を均一に混合し、えられた混合物を乳化剤の存在下で水性媒体中に乳化させ、ラジカル重合開始剤にて重合させることを特徴とする架橋樹脂粒子の製法、それからえられた架橋樹脂粒子および架橋グラフト共重合体粒子、ならびにそれを含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子内にラジカル反応性基を有し、数平均分子量が250～1000000である重合体、(B) ビニル系単量体および(C) 分子内に2つ以上のラジカル反応性基を有する架橋性単量体を均一に混合し、えられた混合物を乳化剤の存在下で水性媒体中に乳化させ、ラジカル重合開始剤にて重合させることを特徴とする架橋樹脂粒子の製法。

【請求項2】 (A) 重合体がポリイソブチレン、エチレン系共重合体、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリジメチルシロキサンおよびポリサルファイドから選ばれた少なくとも1種の重合体を主鎖骨格としたものである請求項1記載の架橋樹脂粒子の製法。

【請求項3】 (A) 重合体が有するラジカル反応性基がアリル基、ビニル基、イソプロペニル基、アリルオキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基およびメルカプト基から選ばれた少なくとも1種のラジカル反応性基である請求項1または2記載の架橋樹脂粒子の製法。

【請求項4】 (B) ビニル系単量体がアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物およびシアン化ビニル化合物から選ばれた少なくとも1種のビニル系単量体である請求項1、2または3記載の架橋樹脂粒子の製法。

【請求項5】 (C) 架橋性単量体が有するラジカル反応性基がアリル基、ビニル基、イソプロペニル基、アリルオキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基およびメルカプト基から選ばれた少なくとも1種のラジカル反応性基である請求項1、2、3または4記載の架橋樹脂粒子の製法。

【請求項6】 平均粒子径が0.05～10μmである請求項1、2、3、4または5記載の架橋樹脂粒子の製法。

【請求項7】 請求項1、2、3、4、5または6記載の製法によってえられた架橋樹脂粒子。

【請求項8】 請求項1、2、3、4、5または6記載の製法によってえられた架橋樹脂粒子にビニル系単量体をグラフト共重合させてなる架橋グラフト共重合体粒子。

【請求項9】 請求項7記載の架橋樹脂粒子と熱可塑性樹脂とを含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項10】 請求項8記載の架橋グラフト共重合体粒子と熱可塑性樹脂とを含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、架橋樹脂粒子の製法およびそれからえられた架橋樹脂粒子、ならびにそれを含有してなる熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、たとえば耐衝撃性改良剤などとして有用な架橋

樹脂粒子を、用いる単量体の種類に制限されることなく容易に製造する方法および該方法によってえられた架橋樹脂粒子、ならびに該架橋樹脂粒子を含有した熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ゴム成分を含有した架橋樹脂粒子は、一般に、各種樹脂に耐衝撃性を付与するための耐衝撃性改良剤として有用であり、従来種々のものが提案されている。該耐衝撃性改良剤としては、たとえばガラス転移温度（以下、 $T_g$ という）が低いポリブタジエン系ゴムにビニル系単量体をグラフト共重合させたものがよく知られている。

【0003】前記架橋樹脂粒子が耐衝撃性改良剤として好ましく用いられるのは、各種樹脂と混合した際に、分散粒子径をあらかじめコントロールできることや、粒子の扁平、配向などの変形を防ぎ、粒子の形態を保持することが可能であることなどに基づく。

【0004】前記のごとき架橋樹脂粒子は、一般に、乳化重合によって製造される。かかる乳化重合は、たとえば0.1～0.5μm程度の粒子径を有する単分散性の架橋樹脂粒子を製造するのに適しており、これは、耐衝撃性改良剤の製造法として考慮したばあい、非常に有利な特徴であるといえる。

【0005】しかしながら、このような乳化重合に使用することができるのは、乳化重合が可能な単量体のみであることから、乳化重合法を採用したばあいには、用いる単量体の種類に制限があるという問題がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、用いる単量体の種類に制限されることなく、たとえば乳化重合が不可能な単量体を含むばあいであっても、容易に架橋樹脂粒子をうることができる方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、

① (A) 分子内にラジカル反応性基を有し、数平均分子量が250～1000000である重合体、(B) ビニル系単量体および(C) 分子内に2つ以上のラジカル反応性基を有する架橋性単量体を均一に混合し、えられた混合物を乳化剤の存在下で水性媒体中に乳化させ、ラジカル重合開始剤にて重合させることを特徴とする架橋樹脂粒子の製法、

②前記製法によってえられた架橋樹脂粒子、

③前記製法によってえられた架橋樹脂粒子にビニル系単量体をグラフト共重合させてなる架橋グラフト共重合体粒子、

④前記架橋樹脂粒子と熱可塑性樹脂とを含有してなる熱可塑性樹脂組成物、ならびに

⑤前記架橋グラフト共重合体粒子と熱可塑性樹脂とを含有してなる熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の架橋樹脂粒子の製法は、前記したように、(A)、分子内にラジカル反応性基を有し、数平均分子量が250～1000000である重合体(以下、(A)成分という)、(B)ビニル系単量体(以下、(B)成分という)および(C)分子内に2つ以上のラジカル反応性基を有する架橋性単量体(以下、(C)成分という)を均一に混合し、えられた混合物を乳化剤の存在下で水性媒体中に乳化させ、ラジカル重合開始剤にて重合させることを特徴とするものである。

【0009】このように、本発明の製法は、(A)成分、(B)成分、(C)成分および必要に応じて後述する溶剤成分などを均一に混合して混合物をうる工程と、乳化剤の存在下で、えられた混合物を水性媒体中に乳化させる工程と、ラジカル重合開始剤にて重合反応を行なう工程とからなるが、分子内にラジカル反応性基を有する重合体を含有した混合物を水性媒体中に乳化させ、ラジカル重合開始剤にて重合反応を行なうことに最大の特徴がある。

【0010】本発明において、まず(A)成分、(B)成分および(C)成分を混合して均一な混合物を調製する。

【0011】前記(A)成分としては、常温で前記(B)成分および/または後述する溶剤成分に溶解しうる重合体であればよく、とくに限定がないが、乳化重合が可能な単量体を重合させるには乳化重合法を採用するほうが低コスト化を図ることができることから、経済性を考慮すると、通常乳化重合が不可能とされる単量体を重合させた重合体であることが好ましい。かかる重合体としては、たとえばオレフィン系(共)重合体、ポリシロキサン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネートなどを主鎖骨格としたものが好ましく、これらのなかでも、えられる架橋樹脂粒子を耐衝撃性改良剤として用いる際に、T<sub>g</sub>が低くなるので有利であるという点から、ポリイソブチレン、エチレン-α-オレフィン共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体などのエチレン系共重合体、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリジメチルシロキサンおよびポリサルファイドから選ばれた少なくとも1種の重合体を主鎖骨格としたものがさらに好ましい。

【0012】(A)成分が有するラジカル反応性基にはとくに限定がないが、反応性およびコストの点から、アリル基、ビニル基、イソプロペニル基、アリルオキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基およびメルカプト基から選ばれた少なくとも1種のラジカル反応性基であることが好ましい。

【0013】(A)成分の数平均分子量は、かかる(A)成分の特性が十分に発現されることを考慮すると、250以上、好ましくは300以上、さらに好まし

くは500以上であり、また乳化時の(A)成分の分散性が低下するおそれをなくすためには、100000以下、好ましくは10000以下、さらに好ましくは3000以下である。

【0014】なお、(A)成分の具体例としては、たとえばアリル基末端ポリイソブチレン(鐘淵化学工業(株)製)、ニッサンポリブテンN品(日本油脂(株)製)、日石ポリブテン(日本石油化学(株)製)、出光ポリブテン(出光石油化学(株)製)、JSRブチルゴム(日本合成ゴム(株)製)、JSREPD(日本合成ゴム(株)製)、チオコールLP(東レチオコール(株)製)、ビニル変性シリコンオイル(日本ユニカー(株)製)、ビニル変性ポリシロキサン(チッソ(株)製)、ゼオスパン(日本ゼオン(株)製)、アリル基末端ポリプロピレングリコール(鐘淵化学工業(株)製)、ファンダロン(三菱化学(株)製)、カリフレックスTR(シェルジャパン(株)製)などがあげられ、これらは単独または2種以上を混合して用いることができる。

【0015】前記(B)成分は、ラジカル重合性のビニル系単量体であればよく、とくに限定がないが、たとえばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレートなどのアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル；スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；ブタジエン、イソブレンなどの非共役ジエン系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン含有不飽和化合物などがあげられ、これらは単独または2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、入手のしやすさの観点から、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物およびシアン化ビニル化合物から選ばれた少なくとも1種が好ましく、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、スチレンおよびアクリロニトリルがさらに好ましい。

【0016】前記(A)成分と(B)成分との割合((A)成分/(B)成分(重量比))は、(A)成分の特性を十分に発現させるためには、1/9以上、好ましくは5/9以上であることが望ましく、また(B)成分の特性を十分に発現させるためには、9/1以下、好ましくは9/5以下であることが望ましい。

【0017】前記(C)成分は、分子内に2つ以上のラジカル反応性基を有する架橋性単量体であればよく、と

くに限定がない。なお、分子内のラジカル反応性基は、同一であってもよく、異なってもよい。

【0018】(C)成分が有するラジカル反応性基にはとくに限定がないが、反応性およびコストの点から、アリル基、ビニル基、イソプロペニル基、アリルオキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基およびメルカプト基から選ばれた少なくとも1種のラジカル反応性基であることが好ましく、反応性がより高く、低コストである点から、(C)成分としては、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレートがとくに好ましい。

【0019】前記(C)成分の量は、架橋樹脂粒子がえられにくくなるおそれをなくするためには、前記(B)成分100重量部に対して0.01重量部以上、好ましくは0.05重量部以上であることが望ましく、また架橋樹脂粒子の特性に変化がないにもかかわらず、コスト高となって経済性が低下するおそれをなくするためには、

(B)成分100重量部に対して30重量部以下、好ましくは10重量部以下であることが望ましい。

【0020】さらに、本発明においては、前記(A)成分、(B)成分および(C)成分以外に、(A)成分、(B)成分および(C)成分を均一に混合してえられた混合物の乳化時の分散性をより向上させる目的で、必要に応じて、溶剤成分を添加してもよい。

【0021】前記溶剤成分としては、(A)成分、

(B)成分および(C)成分をすべて溶解しうるものであればよく、用いる(A)成分、(B)成分および

(C)成分の組合わせにもよるが、通常、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族化合物；ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族化合物；塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン含有化合物などを好適に使用することができる。

【0022】前記溶剤成分の量は、前記(A)成分、

(B)成分および(C)成分の混合物の分散性の向上効果を十分に発現させるためには、前記混合物100重量部に対して5重量部以上、好ましくは10重量部以上であることが望ましく、また架橋樹脂粒子がえられにくくなるおそれをなくするためには、混合物100重量部に対して500重量部以下、好ましくは100重量部以下であることが望ましい。

【0023】前記(A)成分、(B)成分、(C)成分および必要に応じて溶剤成分を混合する方法にはとくに限定がなく、均一な混合物となるように、十分に攪拌するなどすればよい。

【0024】つぎに、えられた混合物を乳化剤の存在下で水性媒体中に乳化させる。

【0025】前記乳化剤としては、一般に乳化重合に用いられるものが使用可能であり、とくに限定がない。工業的な入手のしやすさの点から、該乳化剤としては、た

たとえばアルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、脂肪酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩などのアニオン系乳化剤；アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩、アルキルベタイン、アミノオキサイドなどのカチオン系乳化剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、オキシエチレンーオキシプロピレンブロック共重合体、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどのノニオン系乳化剤などを用いることが好ましい。とくに入手しやすいという観点から、これらのなかでも、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルおよびポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルがさらに好ましい。

【0026】前記乳化剤の量は、混合物を十分に水性媒体中に乳化させるためには、混合物100重量部に対して0.1重量部以上、好ましくは0.3重量部以上であることが望ましく、また副反応である乳化重合を抑制するためには、混合物100重量部に対して10重量部以下、好ましくは5重量部以下であることが望ましい。

【0027】本発明に用いられる水性媒体は、たとえば水、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒などである。水溶性有機溶剤としては、たとえばメタノール、エタノール、エチレングリコール、グリセリン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジオキサンなどを使用することができる。さらに、水性媒体は、無機塩などの水溶性電解質を含んでいてもよい。

【0028】前記水性媒体の量は、乳化後のエマルジョンの安定性がわるくなるおそれをなくするためには、混合物100重量部に対して50重量部以上、好ましくは100重量部以上であることが望ましく、また生産効率がわるくなり、経済性が低下するおそれをなくするためには、混合物100重量部に対して1000重量部以下、好ましくは500重量部以下であることが望ましい。

【0029】前記混合物の乳化法にはとくに限定がないが、簡便性の点から、ホモミキサーなどを用いた攪拌による方法、高圧ホモジナイザーを用いる方法、多孔質膜を通過させる方法などが好ましい。また、乳化させる際の温度、時間などは、各成分の種類などに応じて適宜調整すればよい。

【0030】ついで、前記のごとく乳化された混合物をラジカル重合開始剤にて重合させる。

【0031】前記ラジカル重合開始剤としては、一般に乳化重合または懸濁重合に用いられるものが使用可能であり、とくに限定がない。入手のしやすさの点から、該ラジカル重合開始剤としては、たとえばベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチ

ルパーオキシイソブチレート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物；2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-イソブチロバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などの有機アゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩などを用いることが好ましい。これらのほかに、酸化剤と還元剤とを組合わせたレドックス系開始剤を利用することも可能である。

【0032】前記ラジカル重合開始剤の量は、とくに限定がないが、通常前記混合物100重量部に対して0.01~10重量部程度であることが好ましい。

【0033】また、ラジカル重合開始剤は、(A)成分、(B)成分および(C)成分の混合液中に添加してもよく、水性媒体中に添加してもよく、乳化後のエマルジョン中に添加してもよい。なお、油溶性のラジカル重合開始剤を用いるばあいは、(A)成分、(B)成分および(C)成分の混合液中に添加して用いることが好ましく、水溶性のラジカル重合開始剤を用いるばあいは、水性媒体中または乳化後のエマルジョン中に添加して用いることが好ましい。また、重合させる際の温度、時間などは、各成分の種類などに応じて適宜調整すればよい。

【0034】かくして本発明の製法によってえられるエマルジョン中の架橋樹脂粒子の平均粒子径は、かかるエマルジョンの安定性の点から、0.05~10 $\mu$ m、なかんづく0.1~3 $\mu$ mの範囲内にあることが好ましい。

【0035】なお、前記架橋樹脂粒子は、水性乳化液(ラテックス)のまま用いてもよく、塩析、凝固、分離することにより、架橋樹脂粒子からなる粉末として用いてもよい。

【0036】かくしてえられる本発明の架橋樹脂粒子(ラテックス)は、たとえば塗料、接着剤、コーティング剤などとして好適に使用することができる。

【0037】また、本発明の製法によってえられた架橋樹脂粒子にビニル系単量体をグラフト共重合させることにより、本発明の架橋グラフト共重合体粒子をうることができる。

【0038】前記グラフト共重合に用いられるビニル系単量体は、乳化重合が可能であるビニル系単量体であればよく、とくに限定がない。

【0039】前記ビニル系単量体としては、たとえばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、グリシジルアクリレートなどのアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロ

ヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、グリシジルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；ブタジエン、イソプレンなどの非共役ジエン系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン含有不飽和化合物などがあげられ、これらは単独または2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、入手のしやすさおよびたとえ後述する熱可塑性樹脂との相溶性の観点から、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、スチレンおよびアクリロニトリルがさらに好ましい。

【0040】前記架橋樹脂粒子とビニル系単量体との割合(架橋樹脂粒子/ビニル系単量体(重量比))は、えられる架橋グラフト共重合体粒子と、たとえば後述する熱可塑性樹脂との相溶性の改良効果を充分に発現させるためには、1/99以上、好ましくは5/95以上であることが望ましく、また耐衝撃性の改良効果を充分に発現させるためには、99/1以下、好ましくは95/5以下であることが望ましい。

【0041】本発明において、前記架橋グラフト共重合体粒子をうる方法にはとくに限定がなく、通常ラジカル重合技術によって一段または多段で共重合させる方法を採用することができる。また、このときに用いられるラジカル重合開始剤としては、たとえば前記架橋樹脂粒子をうる際に例示されたものなどがあげられ、共重合の際の温度、時間などは、用いる架橋樹脂粒子およびビニル系単量体の種類などに応じて適宜調整すればよい。

【0042】かくしてえられる架橋グラフト共重合体粒子の平均粒子径は、エマルジョンの安定性の点から、0.05~10 $\mu$ m、なかんづく0.1~3 $\mu$ mの範囲内にあることが好ましい。

【0043】さらに、本発明の製法によってえられた架橋樹脂粒子または前記のごとく架橋樹脂粒子にビニル系単量体をグラフト共重合させた架橋グラフト共重合体粒子と、熱可塑性樹脂とから、本発明の熱可塑性樹脂組成物がえられる。

【0044】前記熱可塑性樹脂にはとくに限定がないが、工業的な入手のしやすさの点から、たとえばポリメチルメタクリレート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂とポリエステル系樹脂との混合物、たとえば芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物および(メタ)アクリル酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種のビニル系単量体70~100重量%とこれらと共重合可能な他のビニル系単量体0~30重量%とを重合してえられる単独重合体または共重合体、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスチ

レン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂との混合物、環状オレフィン共重合体樹脂、ポリアミド樹脂などが好ましく例示される。

【0045】前記架橋樹脂粒子または架橋グラフト共重合体粒子と、熱可塑性樹脂との割合（架橋樹脂粒子または架橋グラフト共重合体粒子／熱可塑性樹脂（重量比））は、耐衝撃性の改良効果を充分に発現させるためには、1/99以上、好ましくは3/97以上であることが望ましく、また熱可塑性樹脂が本来有する耐熱性や機械的強度が低下しないようにするためには、70/30以下、好ましくは50/50以下であることが望ましい。

【0046】さらに、前記熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、たとえば安定剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、顔料、充填剤などの添加剤を配合することができる。該添加剤の具体例としては、たとえばトリフェニルホスファイトなどの安定剤；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの滑剤；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのホスフェート系難燃剤、デカブロモビフェニル、デカブロモビフェニレンエーテルなどの臭素系難燃剤、三酸化アンチモンなどの難燃剤；酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛などの顔料；ガラス繊維、アスベスト、ウオラストナイト、マイカ、タルクなどの充填剤などがあげられる。

【0047】また、本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造する方法にはとくに限定がなく、たとえば、バンバリーミキサー、ロールミル、二軸押出機などの装置を用い、機械的に混合し、たとえばペレット状に賦形する方法などをあげることができる。たとえば前記のごとく押出賦形されたペレットは、幅広い温度範囲での成形が可能であり、かかる成形には、通常の射出成形機、ブロー成形機、押出成形機などを用いることができる。

【0048】本発明の製法によってえられた架橋樹脂粒子および該架橋樹脂粒子にビニル系単量体をグラフト共重合させてえられた架橋グラフト共重合体粒子は、それ自身で耐衝撃性樹脂として使用することができるほか、たとえば耐衝撃性改良剤、加工性改良剤、相溶化剤、艶消し剤、耐熱性改良剤、液晶セルスペーサー、フィルムスペーサー、感圧ステルト剤、化粧品滑剤、標準粒子、トナー用樹脂、高分子触媒用担体、カラム充填剤、診断薬担体などとして好適に使用することができる。

【0049】また、前記架橋樹脂粒子または架橋グラフト共重合体粒子と熱可塑性樹脂とを含有した本発明の熱可塑性樹脂組成物は、とくに耐衝撃性にすぐれたものであり、各種成形法に適用され、良好な成形体を提供しうるものである。

#### 【0050】

【実施例】つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0051】実施例1

(A)成分として日石ポリブテンHV-3000（日本石油化学（株）製、数平均分子量3000）60重量部、(B)成分としてn-ブチルアクリレート40重量部、(C)成分としてアリルメタクリレート1重量部およびラジカル重合開始剤として2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.5重量部を混合し、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム1.4重量部を溶解した水200重量部に前記混合物を加え、ホモミキサーにて30000rpmで予備分散させたのち、10 高圧ホモジナイザーにて700kg/cm<sup>2</sup>の圧力で乳化および分散させ、混合液をえた。この混合液を、コンデンサー、チッ素ガス導入管および攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、チッ素ガス気流下、200rpmで攪拌混合しながら70℃で5時間加熱し、架橋樹脂粒子ラテックスをえた。転化率は99%であった。

【0052】えられた架橋樹脂粒子のゲル含量およびゲル中のポリイソブチレン含量（以下、ゲル中PIB含量という）を以下の方法にしたがって測定した。その結果を平均粒子径とあわせて表1に示す。

【0053】（ゲル含量）架橋樹脂粒子を室温にて攪拌下、トルエンに8時間浸漬し、12000rpmにて60分間遠心分離し、トルエン不溶分の重量分率を測定した。

【0054】（ゲル中PIB含量）架橋樹脂粒子のトルエン不溶分のFTIRスペクトルについて、1370cm<sup>-1</sup>での強度と1730cm<sup>-1</sup>での強度との比より、ポリイソブチレン成分の重量分率を算出した。

【0055】つぎに、前記架橋樹脂粒子ラテックス中の固形分が70重量部となるようにラテックスを採取し、30 コンデンサー、チッ素ガス導入管、滴下漏斗および攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに入れ、水260重量部、硫酸第一鉄0.001重量部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.004重量部およびホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.1重量部を加え、チッ素ガス気流下、200rpmで攪拌しながら70℃に加熱した。つぎに、メチルメタクリレート30重量部およびクメンハイドロパーオキサイド0.06重量部を滴下漏斗に入れ、ラテックス中に2時間にわたって滴下し、そののち、さらに70℃で1時間攪拌して架橋グラフト共重合体粒子ラテックスをえた。転化率は99%であった。えられた架橋グラフト共重合体粒子ラテックスに1.5重量%の塩化カルシウム水溶液200重量部を滴下し、凝固、分離し、洗浄したのち、40℃で15時間乾燥し、架橋グラフト共重合体粒子（以下、S-1という）からなる粉末をえた。

【0056】えられたS-1のグラフト効率を以下の方法にしたがって調べた。その結果を平均粒子径とあわせて表1に示す。

50 【0057】（グラフト効率）架橋グラフト共重合体粒



子のゲル含量を前記架橋樹脂粒子のゲル含量と同様に  
して測定し、仕込んだグラフト共重合用ビニル系単量体  
(メチルメタクリレート) に対するグラフト共重合によ  
るトルエン不溶分の増量の割合を算出した。

【0058】 つぎに、熱可塑性樹脂としてメタクリル樹  
脂 (パラペットG1000、(株)クラレ製) 84重量  
部に対し、耐衝撃性改良剤としてS-1 16重量部を  
配合し、ペント付二軸押出機 (32mm、L/D=2  
5.5) を用い、設定温度230℃で押出混練し、ペレ  
ット化した。えられたペレットを80℃で15時間乾燥  
後、設定温度230℃で射出成形し、120mm×12  
0mm×3mm (厚さ) の物性評価用の平板サンプルを  
えた。

【0059】 えられた平板サンプルのヘイズおよびガー  
ドナーインパクトを以下の方法にしたがって調べた。そ  
の結果を表1に示す。

【0060】 (ヘイズ) ASTM D1003に記載の  
方法に準拠して測定した。

【0061】 (ガードナーインパクト) ASTM D3  
029-GBに記載の方法に準拠し、700gのおもり  
を用いて23℃および0℃で測定した。

【0062】 実施例2

実施例1において、(A)成分として日石ポリブテンH  
V-3000のかわりにアリル基末端ポリイソブチレン  
(特公平7-53768号公報に記載の方法にて製造し  
た数平均分子量10400の重合体) を用いたほかは実  
施例1と同様にして架橋樹脂粒子、架橋グラフト共重合\*

表

\*体粒子 (以下、S-2という) および平板サンプルをえ  
た。

【0063】 えられた架橋樹脂粒子、S-2および平板  
サンプルについて、実施例1と同様にしてそれぞれ物性  
を測定した。その結果を表1に示す。

【0064】 比較例1

実施例1において、S-1のかわりに市販のアクリル系  
耐衝撃性改良剤 (カネエースFM-21、鐘淵化学工業  
(株) 製) を用いたほかは実施例1と同様にして平板サ  
ンプルを作製し、その物性を測定した。その結果を表1  
に示す。

【0065】 なお、表1中の略号は、つぎのものを示  
す。

【0066】 HV-3000: 日石ポリブテンHV-3  
000

Al-PIB: アリル基末端ポリイソブチレン

BA: n-ブチルアクリレート

AlMA: アリルメタクリレート

MMA: メチルメタクリレート

PMMA: メタクリル樹脂 (パラペットG1000)

S-1: 本発明の実施例1でえられた架橋グラフト共重  
合体粒子

S-2: 本発明の実施例2でえられた架橋グラフト共重  
合体粒子

FM-21: カネエースFM-21

【0067】

【表1】

1

実施例 番号	架橋樹脂粒子							架橋グラフト共重合体粒子				熱可塑性樹脂 組成物の組成 (重量部)				平板サンプル の物性		
	組成 (重量部)			物 性				組成 (重量部)		物 性								
	(A) 成分		(B) 成分	(C) 成分	ゲル 含量 (重量%)	ゲル中 PIB 含量 (重量%)	平均 粒子径 (μm)	架橋樹 脂粒子 (固形分)	MMA	グラフト 効率 (重量%)	平均 粒子径 (μm)	PMMA	耐衝撃性改良剤			ヘイズ (%)	ガードナーインパクト (kg・cm)	
	HV- 3000	Al- PIB	BA	AlMA									S-1	S-2	FM-21		23℃	0℃
1	60	-	40	1	40	50	0.18	70	30	70	0.20	84	16	-	-	20.0	32	42
2	-	60	40	1	50	60	0.35	70	30	80	0.40	84	-	16	-	16.0	33	25
比較例 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	84	-	-	16	- (不明)	22	10

【0068】 表1に示された結果から、本発明の製法に  
よれば、従来の乳化重合では扱うことが困難であった単  
量体を含む (A) 成分を用いて良好な架橋樹脂粒子がえ  
られることがわかる。さらに、本発明の製法でえられた  
架橋樹脂粒子を用いてなる架橋グラフト共重合体粒子を  
熱可塑性樹脂と混合することにより、ヘイズが小さく、

ガードナーインパクトが大きいことから、該熱可塑性樹  
脂が本来有する透明性が損なわれず、耐衝撃性が改良  
された熱可塑性樹脂組成物がえられることがわかる。

【0069】 実施例3

(A) 成分としてアリル基末端ポリイソブチレン (特公  
平7-53768号公報に記載の方法にて製造した数平

均分子量10400の重合体)70重量部、(B)成分としてスチレン30重量部、(C)成分としてアリルメタクリレート1重量部およびラジカル重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.5重量部を混合し、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム1.4重量部を溶解した水200重量部に前記混合物を加え、ホモミキサーにて30000rpmで予備分散させたのち、高圧ホモジナイザーにて700kg/cm<sup>2</sup>の圧力で乳化および分散させ、混合液をえた。この混合液を、コンデンサー、チッ素ガス導入管および攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、チッ素ガス気流下、200rpmで攪拌混合しながら70℃で5時間加熱し、架橋樹脂粒子ラテックスをえた。転化率は99%であった。

【0070】えられた架橋樹脂粒子のゲル含量およびゲル中PIB含量を実施例1と同様にして測定した。その結果を平均粒子径とあわせて表2に示す。

【0071】つぎに、前記架橋樹脂粒子ラテックスに1.5重量%の塩化カルシウム水溶液200重量部を滴下し、凝固、分離し、洗浄したのち、40℃で15時間乾燥し、架橋樹脂粒子(以下、S-3という)からなる粉末をえた。

【0072】つぎに、熱可塑性樹脂として環状ポリオレフィン(アペル6013、三井石油化学工業(株)製)100重量部に対し、耐衝撃性改良剤としてS-320重量部を配合し、ベント付二軸押出機(32mm、L/D=25.5)を用い、設定温度260℃で押出混練し、ペレット化した。えられたペレットを80℃で15\*

表 2

\*時間乾燥後、設定温度260℃で射出成形し、120mm×120mm、厚さ1mmまたは3mmの物性評価用の平板サンプルをえた。

【0073】えられた平板サンプル(厚さ1mm)のヘイズを実施例1と同様にして調べ、平板サンプル(厚さ3mm)のアイゾット衝撃強度を以下の方法にしたがって調べた。その結果を表2に示す。

【0074】(アイゾット衝撃強度)ASTM D256-56に記載の方法に準拠し、Vノッチ付き試料について23℃で測定した。

【0075】比較例2

実施例3において、S-3のかわりに市販のエチレン-プロピレン共重合ゴム(タフマーP0680、三井石油化学工業(株)製)を用いたほかは実施例3と同様にして平板サンプルを作製し、その物性を測定した。その結果を表2に示す。

【0076】なお、表2中の略号は、つぎのものを示す。

【0077】A1-PIB:アリル基末端ポリイソブレン

St:スチレン

AlMA:アリルメタクリレート

COC:環状ポリオレフィン(アペル6013)

S-3:本発明の実施例3でえられた架橋樹脂粒子

EPR:タフマーP0680

【0078】

【表2】

実施例 番号	架橋樹脂粒子						熱可塑性樹脂 組成物の組成 (重量部)		平板サンプル の物性		
	組成 (重量部)			物 性							
	(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分	ゲル 含量 (重量%)	ゲル中 PIB 含量 (重量%)	平均 粒子径 (μm)	COC	耐衝撃性改良剤		ヘイズ (%)	アイゾット 衝撃強度 (kg・cm)
	Al-PIB	St	AlMA					S-3	EPR		
3	70	30	1	47	68	0.75	100	20	—	20.0	25
比較例 2	—	—	—	—	—	—	100	—	20	— (不透明)	20

【0079】表2に示された結果から、本発明の製法によれば、従来の乳化重合では扱うことが困難であった単量体を含む(A)成分を用いて良好な架橋樹脂粒子がえられることがわかる。さらに、本発明の製法でえられた架橋樹脂粒子を熱可塑性樹脂と混合することにより、ヘイズが小さく、アイゾット衝撃強度が大きいことから、該熱可塑性樹脂が本来有する透明性が損なわれずに、耐

衝撃性が改良された熱可塑性樹脂組成物がえられることがわかる。

【0080】

【発明の効果】本発明の製法によれば、用いる単量体の種類に制限されることなく、たとえば従来の乳化重合で使用することが困難であった単量体を構成単位とする架橋樹脂粒子を容易に製造することが可能であり、その工

15

業的価値が非常に大きい。

【0081】また、本発明の架橋樹脂粒子および架橋グラフト共重合体粒子は、たとえば耐衝撃性改良剤などと

16

してとくに有用であり、これらと種々の熱可塑性樹脂との組成物から、とくにすぐれた耐衝撃性を示す成形品を提供することができる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 283/12

C 0 8 F 283/12

C 0 8 L 55/00

C 0 8 L 55/00